

[Abstract of JP 45-014039 B]

000648160

WPI Acc No: 1968-94383P/196800

Use of crystal violet lactone and phenols in mark

Patent Assignee: NAT CASH REGISTER CO (NATC)

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|------|-------------|------|------|----------|
| ZA 6702775 | A | | | | | 196800 B |
| BE 698966 | A | | | | | 196801 |
| FR 1524826 | A | | | | | 196801 |
| GB 1135540 | A | | | | | 196801 |
| CA 835302 | A | | | | | 197009 |
| JP 70014039 | B | | | | | 197020 |

Priority Applications (No Type Date): US 66554565 A 19660601

Abstract (Basic): DE 2327135 A

Title compsn. contains (1) H₂O-dispersible heat sensitive component contg. (a) ≥ 1 acid org. cpd. and (b) ≥ 1 colourless or weakly coloured chromogenous cpd. which forms a colour at elevated temps. by reaction with (a); (2) ≥ 1 H₂O-sol. high molecular cpd. and (3) a hardener for (2).

Title Terms: WATER; RESISTANCE; RECORD; MATERIAL; CONTAIN; HIGH; MOLECULAR; COMPOUND; HARDEN

Derwent Class: A97; G05; P75

International Patent Class (Additional): B41M-005/00; C08K-005/04;

C09D-011/04

File Segment: CPI; EngPI

BEST AVAILABLE COPY

昭45-14039

⑩特許公報

④公告 昭和45年(1970)5月19日

発明の数 1

(全8頁)

1

⑤感熱記録材料

①特 願 昭42-34527

②出 願 昭42(1967)6月1日

優先権主張 ③1966年6月1日④アメリカ5
国⑤554565

⑦発 明 者 ヘンリー・ヘルマツト・ボーム
アメリカ合衆国オハイオ州ケター
リング・バルモラル・ドライブ
216

⑧出 願 人 ザ・ナショナル・キャッシュ・レ
ジスタ・コンパニー
アメリカ合衆国オハイオ州デイト
ン9メイン・アンド・ケイ・ス
トリーツ

代 表 者 アンセル・エイチ・ウィルソン

代 理 人 弁理士 浅村成久 外4名

図面の簡単な説明

第1図は記録形成成分を有するシートの断面構
造を示す概要図である。第2図は一つの記録形成
成分を有する表面が夫々向い合った、二枚のシー
トを用い、サーモグラフィ的にコピーする方法を示
している。第3図は裏面に二つのマーク形成成分
を有するシートを用い、普通の平らな紙にコピー
する方法を示す。第4図はシート裏面にデーター
鏡像を作り、これを普通の紙にコピーする所謂中
間原図的な使用法を示す。

発明の詳細な説明

本発明は感熱記録材料、特に感熱記録材料に使
用する記録形成系の改良に関する。

Henry H. Baumの名で、そしてこれの譲
受人に譲渡済みの、1965年2月22日申請の
米国特許出願番号9800/65に於ては、感熱記録
材料系が記されて居り、それはその支持シートか
ら第二番目の本質的に無色の記録形成成分の側へ
の、昇温による転移及び又は気化により、与えら
れた温度模様に従つて記録を生ずる。例えば上述

2

の無色記録形成成分は単一支持シート中に並置さ
れ、この配列を一般に“自己包含”系と云う。シ
ートへの熱の適用は、液化又は気化した特殊材料
の、並置記録形成成分への転移を惹起し、それ
より記録を生ずる。

記録形成成分は一般にその無色状態に於ける塩
基性発色物質及びジフェノールの如き酸性物質か
ら成り、これは接触により色を生ずる。

自己包含系に対するもう一つの型は一つの成分
を第一のシート上にそして他の成分を第二のシー
ト上に配置する事である。成分は相対した関係に
置かれ、それ故熱の適用により、液化及び又は
気化した記録形成成分は他の記録形成成分の処に
転移し、そこで記録を生ずる。この後者の系は一
般に“転移”系と云われる。

前述の記録形成系に於て、記録形成成分の一方
又は両方で塗被されたシート上に高分子膜をかぶ
せる方が望ましい事が判明した。例えばポリビニ
ル・アルコール-カルボキシメチルセルローズ膜
より成る保護塗被層が良好である。

ポリビニル・アルコール中に分布した場合、通
常のサーモ・グラフ法に用いる温度で液化及び/
又は気化し得る発色物質、即ち、3,3-ビス-
(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチル
フタライド(クリスタル・バイオレット・ラクト
ン)とジフェノール、トリフェノール又はこれら
のポリマーより成る記録形成系は感熱記録材料と
して、比類のない魅力を持つた、予期以上の性質
を有する。

クリスタル・バイオレット・ラクトンの如き発
色物質と、クレ-、無機及び有機酸及び例えばフ
エノールやクレゾールの如きフェノール類のよう
な酸性物質は反応し、色を生ずる事は、例えば
O. Fischer 及び F. Romer がペリヒテ デル
ドイチエン ケミツシエン ゲゼルシャフト
Berichte der deutschen chemischen
Gesellschaft)の42巻2934及び2935頁
(1909年)に報告して居る如く、公知であり、本

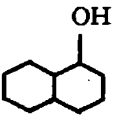
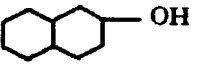
発明の一部とは考えない。更に、塩基性発色物質と酸性特定物質との反応に基づき、単一シート（自己包含）及び多層（転移）シート感熱系は例えば Barrett K, Green 出願による 1955 年 7 月 5 日公告の米国特許第 2712507 及び Barrett K, Green と Lowell Schlieicher 出願による 1956 年 1 月 10 日公告の第 2730457 に示されて居り、新規ではない。

※ 上述の如く、クリスタル・バイオレット・ラクトンは無色の発色物質である。

本発明に有用なジフェノール、トリフェノール又はそれらのポリマーは、記録形成反応に使用するまでの貯蔵期間中の気化によるロスを防ぐため、60℃以下ではその蒸気圧が低いが、通常のサーモグラフの温度即ち、150～200℃では十分に液化及び／又は気化すべきである。

適当なフェノール物質の例としては；

※ 10

| 構 | 造 | 名 | 称 | 融 点 ℃ |
|---|---|-------------------|---|---------|
| A | $(\text{OH}_3)_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ | 4-ターシャリー・ブチルフェノール | | 94-99 |
| B | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ | 4-フェニルフェノール | | 166-167 |
| C | $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ | 4-ヒドロキシジフェノキシド | | 85 |
| D |  | α-ナフトール | | 95-96 |
| E |  | β-ナフトール | | 119-122 |
| F | $\text{CH}_3\text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ | メチル-4-ヒドロキシベンゾエート | | 126-128 |
| G | $\text{CH}_3\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$ | 4'-ヒドロキシアセトフェノン | | 108-110 |
| H | $(\text{OH}_3)_3\text{O} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ | 4-ターシャリーオクチルカテコール | | 109 |

5

6

| 構 | 造 | 名 | 融 点 °C |
|---|---|---|---------|
| I | | 2, 2'-ジヒドロキシジフェニール | 103-109 |
| J | | 2, 2'-メチレンビス(4-クロロフェノール) | 164 |
| K | | 2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6ターシャ リイブチルフエノール) | 125-130 |
| L | | 4, 4'-イソプロピリデンジフェノール | 156 |
| M | | 4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェ ノール) | 90-91 |
| N | | 4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジブ ロモフェノール) | 172-174 |
| O | | 4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジクロ ロフェノール) | |
| P | | 4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフ エノール) | 136 |
| Q | | 4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジメ チルフエノール) | 168 |
| R | | 4, 4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャ リイブチルフエノール) | 109-114 |
| S | | 4, 4'-セコンダリイブチリデンジフェノール | 118-121 |

| 構 | 造 | 名 | 称 | 融 点 ℃ |
|---|---|------------------------------------|---|-------|
| T | | 4, 4'-セコンダリイブチリデンビス(2-メチ ルフエノール | | 142 |
| U | | 4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール | | 180 |
| V | | 4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフ エノール | | 184 |
| W | | 2, 2'-チオビス(4, 6-ジクロロフェノール) | | |

クリスタル・バイオレット・ラクトンとの使用に於て、特に有用且つ好ましいフェノール物質は4, 4'-イソプロピリデンジフェノール(化合物L)である。

本発明に有用なポリビニルアルコールは、完全又は部分的に加水分解されて居りこれはポリビニルアルコールが有用である事が判明している。

熱や光の伝達性からみて、サーモグラフの実用性及びその記録材としてのよく知られた性質などの点で、好ましい支持体シートは紙である。しかし乍ら、フィルム状高分子物質、織物又はラミネート材料のシートや帯も使用される。この様なシートや帯は、記録形成成分を含浸又は塗布される。この塗布又は含浸はもし含浸がある場合には、成分が含浸する深さに関し、又、シートの広い表面積についての成分の全部又は限定された場所に関し、又成分の量及び種類に関して、使用目的に合致する。この記述のために、若し別に明細に述べないならば、普通の支持体は薄く、比較的不透明な白紙であり、そして記録の控えに関連して使用される筆記又は印刷データは赤外線照射により、支持体の相対温度を上昇させる記録材料から成っている事を考慮すべきである。

フェノール性物質の粒径は必要な解像力に合った大きさでなければならぬ。そして塗布物——平均最大粒径で約3ミクロン程度——及び発色物質

の粒径は同程度であるべきである。けれども、光学的効果が充分良好な解像性を有するならば、粒径は厳密なものでない。解像性に関しては、粒子は個々の存在が判らない様にする為、このような量で供給される事が好ましい。指摘された物質は全て無色(粉状では明らかに白色)か又は未反応状態では無色と見做される程度の着色をしている。

クリスタル・バイオレット・ラクトン、フェノール性物質及びポリビニル・アルコールの相対量は種々あり、適当な範囲は、クリスタル・バイオレット・ラクトン1~15重量%、フェノール性物質45~94重量%、及びポリビニルアルコール5~40重量%である。この重量は乾燥状態に於けるものである。

記録形成成分が両者共、同じシートに含まれる場合、それらは層中に点々と配置されるか又は配列される。又表面上に一方又は両者共か、シート中に部分的にか又は、シート中に完全に存在せしめられる。

本発明を説明する無数の型に於ける要素の構造的結合を図示する。これは、この明細書の一部を形成するが、請求主題事項を制限するものではない。

図について説明する。

第1図は記録形成成分を与えられたシートの断面部分に於ける若干の構造を示す概要図である。

aは表面上に分散状で塗布された記録形成成分を有する一枚の紙を示す。bは一枚の紙の至る処に分散している発色成分と表面上に存在するフェノール性成分とを示す。cはbの反対を示し、dは紙シートの至る処に分散している二つの記録形成成分を示す。

第2図は、aでは二つの相面した記録シート表面を概念的に示す。相面した夫々の面は記録形成成分の一つで塗布されて居り、記録形成の為に如何にして、赤外線がサーモグラフィ的「インク印刷物」を用いて行われるかを示している。aは二枚のシートが一つの単位として止め金でとめられている事を示している。又、bは反応物の一つを有する挿入シートと、隔離型の折りまげられたシートを示す。第2図に於て、発色物質は使用する温度により動き易くなるのではなくて、フェノール性物質が転移すると想像される。

第3図はサーモグラフィ的に前面にデーターを形成させる様にシート（シートⅢ）の裏面に二つのマーク形成成分を有する事を示す。それ故赤外線によつてデーター部に生じた熱は裏面上の物質を流動性の液体型に変え、これはそこに接して置かれた一枚の平らな紙に転移される。

第4図は重ねて置かれたシートを示す。これはシートの裏面に記録形成成分の一つ又は両者の模様として記録されたデータの鏡像を有し、それ故、圧熱により流動液体状態となつて平らなシートに転移される；平らなシートは、目的によつては上に置かれたシートからの転移を促進する為に、必要な反応剤の一つを有していてもよい。

本発明を更に次の例で説明する。

実施例 I

この例では、記録形成成分を含む組成の製法及び熱複写シートとして使用する為の紙支持体シート上の塗布について述べる。

クリスタル バイオレット ラクトン分散液の製法 - - - - A成分

35重量部のクリスタル バイオレット ラクトン、150重量部の10重量%ポリビニルアルコール水溶液及び65重量部の水を1時間粉砕、混合する。使用するポリビニルアルコールは98%加水分解物で、4重量%水溶液の粘度が、ヘブラー落球法で20℃に於て測定した場合、23~28センチポワーズである。(ASTM D-1343-56)

クリスタル バイオレット ラクトンの粒径は粉

砕後約1~3ミクロンである。

フェノール分散液の製法 - - - - B成分

35重量部の4,4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）、150重量部の上述のA成分で使用したポリビニルアルコール及び65重量部の水を1時間粉砕混合する。粉砕後のフェノールの粒径は約1~3ミクロンであつた。

塗布組成物

3重量部の成分Aと67重量部の成分Bを混ぜ、紙の上にリーム当り（25×38インチ500枚）3~4ポンドの量を塗布する。乾燥した紙塗布物の組成は；

| | | | |
|------------|--------|------|------|
| クリスタル | バイオレット | ラクトン | 3重量% |
| ビスフェノール | A | | 67 " |
| ポリビニルアルコール | | | 30 " |

実施例 II

この例は記録形成組成物の製数及び熱印字シートとして使用する為の紙支持体シート上の塗布物について述べる。；これは紙塗布物上に直接加熱する型である。

A及びB成分は例Iと同様にして作る。

タルク分散液の製法 - - - - 成分C

コロイド・ミルに平均粒径約10ミクロンのタルク35重量部、ポリビニルアルコール溶液（例Iの成分Aに述べた如き）150重量部及び水65重量部を入れる。

塗布組成物

3重量部の成分A、27重量部の成分B及び40重量部の成分Cを混ぜ、リーム当り（25×38インチ500枚）4~5ポンド（乾燥重量）を紙の上に塗布する。乾燥紙塗布物の組成は；

| | | | |
|---------|-------|---------|-------|
| 3重量% | クリスタル | バイオレット | ラクトン |
| 27 " | | ビスフェノール | A |
| 30 " | | ポリビニル | アルコール |
| 35 40 " | | タルク | |

タルクは活字に塗布物が粘着するのを防げる役割をはたす。

もし望むならば、適合性のある消泡又は湿潤剤を水分散液に加える。塗布組成物にタルクを用いる時、リーム当り、少なく共4ポンド塗布する事が望ましい；系が「転移」型の場合にも又より多量の塗布が望ましい。

実施例I及びIIより成るシートの使用

例I及びIIのシートは夫々単独でコピー受容シートとして用いられ、これは正面又は裏面からの

熱模様により、サーモグラフィ的に加熱された原図により、熱針の跡により、熱タイプにより又は種の熱模様を伝導によつて与えるその他の如何なる方法によつても利用される。

もし、より厚い塗布層が用いられるならば、どの様な種類の非感応化表面例えば証券用紙、新聞紙、布、フィルム及びその類似物などの上に、熱模様が転移を調節する限り、多くのコピーを得る為、転移シートの代りに使用される。

実施例 III

リム当たり4〜6ポンドの塗布物を有する例I及びIIのシートは前述の如くに作られる。そして記録されるべきデーターは非塗布面にプリントされる。塗布面は記録をなすために平らな紙に対して"対"にして置かれ、これは次に赤外線光源に照射され、光線は直接印刷物に当たる。記録されたデーターのコピーが平らな紙の上に現われる。これは塗布物がなくなるまで繰返すことが出来る。更に、多量塗布されたシートがその塗布面に直接サーモグラフィックで書かれた場合には、塗布シートを第二原図として使用し得る。シートの塗布面に接して、対の形で一片の平らな紙を置き、この対に赤外線を当てる。これは、平らな紙の上に記録されたデータの着色鏡像を示す。この平らなシートは更に平らな紙の相繼ぐシートに対して使用される、そして各対は、着色正像に転移するため圧熱される。

実施例 IV

転移型感熱記録材料を形成する為、例えば例Iの成分Aをリム当たり $\frac{1}{2}$ 〜 $1\frac{1}{2}$ ポンドシートに塗布し例Iの成分Bをリム当たり4〜5ポンド第2のシートに塗布する；今後夫々をシートI及び

シートIIと呼ぶが、これらのシートを面一面の形に置く。

シートI及びIIを共に使用する場合

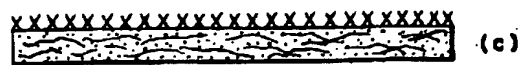
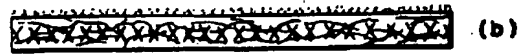
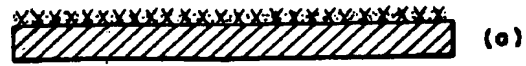
シートI及びIIを用いるこの例では(第2a図)

5 面一面の形に置かれ、もし、正しい量の熱が用いられるならば、フェノール性物質のみがクリスタル バイオレット ラクトンを含むシートに転移する。例えば、原図データーはシートIIの非塗布面上に前記録され、データーのサーモグラフィ的表示を与える。データーを赤外線で加熱すると、塗布面が接している間、コピーがシートIの塗布面上に現われる。勿論、特に多量の塗布が為された時には、シートIは上述の如くマスター・シートとして働く。

15 本発明の記録形成系(即ち、クリスタル バイオレット ラクトン、上述のフェノール性物質及びポリビニルアルコール)は他の系と比較して、ポリビニルアルコールの代りの他の成膜性高分子をも含め、非常に耐湿性及びプリント安定性が改良された事が判る。耐湿性の改良により、塗布された記録形成成分の乾燥及び作成中に於ける着色を妨ぐ事が出来る。

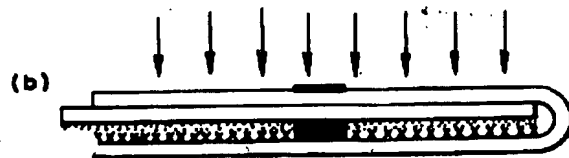
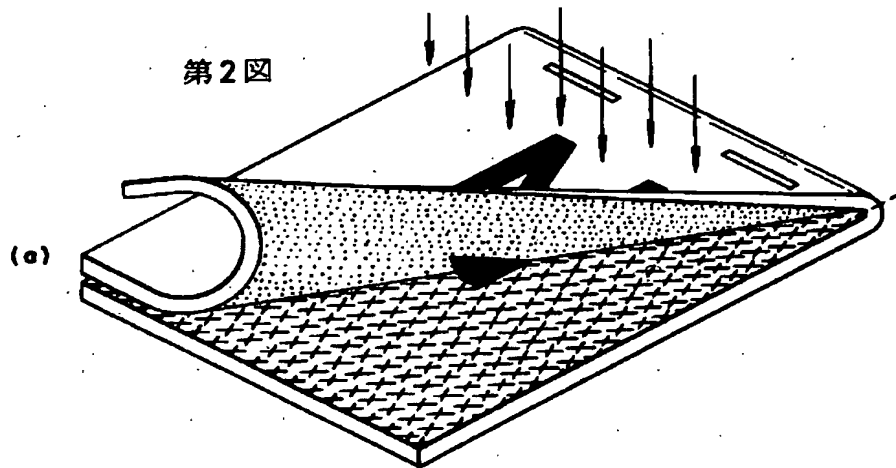
特許請求の範囲

1 感熱記録材料として使用する記録形成ユニットに於いて、該ユニットはクリスタル バイオレット ラクトン及びフェノール性物質を有する支持体シート材料より成り、該フェノール性物質は室温では固体、サーモグラフ温度では液化又は気化し、該フェノール性物質はラクトンと反応し記録を生じ、該ラクトン及びフェノール性物質はポリビニルアルコール中に分散している事を特徴とする感熱記録材料。

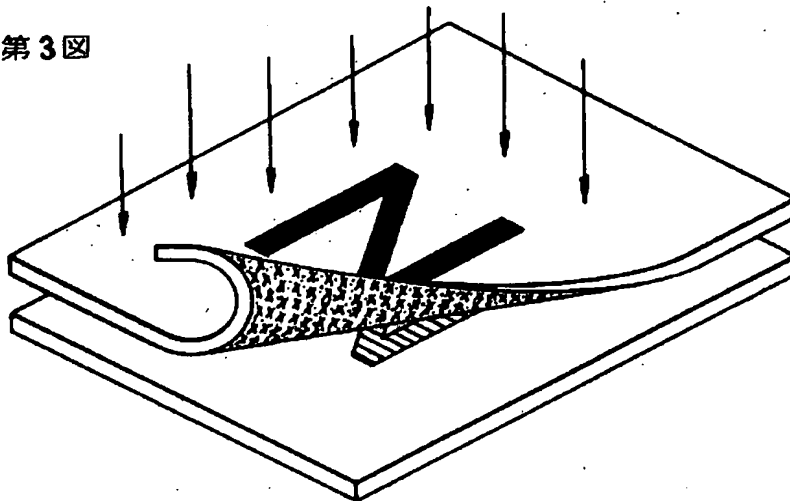


第1図

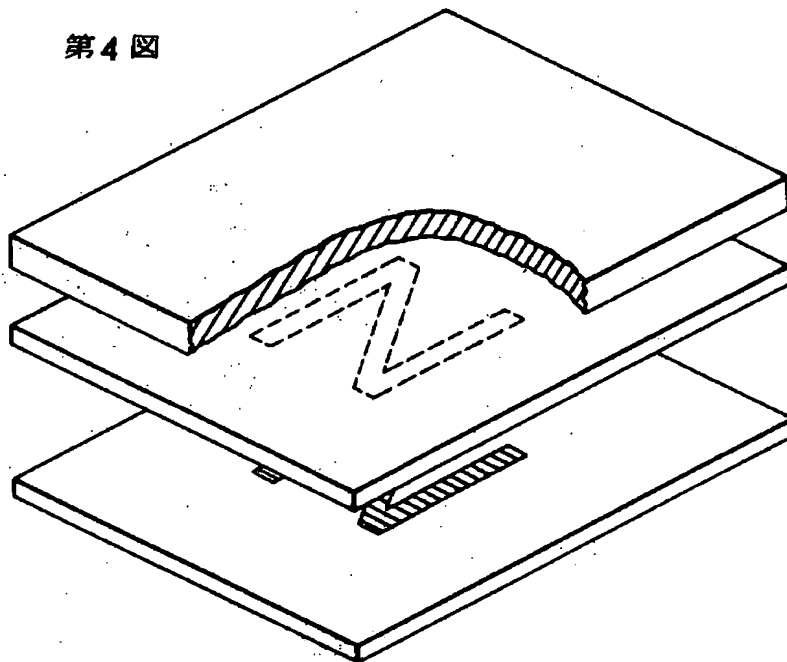
第2図



第 3 図



第 4 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
 - ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - ☐ FADED TEXT OR DRAWING
 - ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
 - ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
 - ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
 - ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
 - ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
-
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
 - ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.